УДК 537.521.7: 621.315.6

# ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О.С. Гефле, С.М. Лебедев, С.Н. Ткаченко

Государственное научное учреждение "Научно-исследовательский институт высоких напряжений при ТПУ"
E-mail: polymer@hvd.tsk.ru

*Приведены результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости и электрической прочности композиционных полимерных материалов, наполненных порошком сегнетоэлектрической керамики. Исследовано влияние предварительной поляризации композиционных полимерных материалов униполярными импульсами напряжения миллисекундной длительности на их электрическую прочность. Показано, что предварительная поляризация позволяет повысить электрическую прочность композиционных полимерных материалов на 30...50 %, а значение удельной запасаемой энергии – до $10^5$ Дж/м$^3$. Установлена взаимосвязь между комплексной диэлектрической проницаемостью и напряженностью внешнего электрического поля, позволяющая осуществлять прогнозирование электрической прочности композиционных полимерных материалов без их пробоя.*

## Введение

В последние годы, повышенное внимание уделяется разработке композиционных полимерных материалов (КПМ) с высокой диэлектрической проницаемостью. Такие материалы находят широкое применение в различных областях техники. В частности, полимерные КПМ, наполненные порошком сегнетоэлектрической керамики, используются в качестве дополнительных слоев, регулирующих распределение поля в высоковольтных изоляционных конструкциях [1–3]. Снижение электрической прочности ($E_{пр}$) таких КПМ из-за существенного различия диэлектрической проницаемости ($\varepsilon$) полимерной матрицы и наполнителя не позволяет получить приемлемых значений удельной запасенной энергии ($W_{уд}$), что ограничивает их применение в качестве изоляции емкостных накопителей.

Эта проблема может быть решена не только за счет улучшения совместимости полимерной матрицы и наполнителя и уменьшения разницы их диэлектрической проницаемости, но и за счет предварительной электризации КПМ. Так, в [4, 5] показано, что при воздействии постоянного и импульсного напряжения одинаковой полярности импульсная электрическая прочность диэлектриков с однородной структурой может увеличиваться до 60 %. В случае диэлектриков с неоднородной структурой предварительная поляризация в постоянном электрическом поле может приводить к накоплению объемного заряда (ОЗ) в локальном объеме диэлектрика вследствие дрейфа свободных носителей заряда и усилению неравномерности распределения электрического поля [6]. Это явление можно исключить лишь при существенном уменьшении времени воздействия поляризующего напряжения [7].

В этой связи основной целью данной работы являлось исследование влияния различных режимов поляризации на $E_{пр}$ КПМ при воздействии униполярных импульсов напряжения миллисекундной длительности и оценка взаимосвязи между комплексной диэлектрической проницаемостью и электрической прочностью композиционных материалов.

## Методика эксперимента и образцы

Исследуемые материалы представляли собой поливинилхлоридный пластикат (ПВХ), наполненный порошком сегнетоэлектрической керамики ЦТС-19 (цирконат титанат свинца) со средним размером частиц около 1 мкм. Концентрация наполнителя в полимерной матрице $C$ изменялась от 30 до 42 об. %. Образцы изготавливались в виде плоскопараллельных пластин диаметром 70 и толщиной 0,75±0,05 мм методом горячего прессования. Прессование проводилось в гидравлическом прессе при давлении 10 МПа и температуре 160 °С в течение 5 мин с последующим медленным охлаждением до температуры 20 °С под давлением. Толщина образцов ($\Delta$) измерялась микрометром с ценой деления 0,01 мм.

Измерение действительной ($\varepsilon'$) и мнимой ($\varepsilon''=\varepsilon'\cdot\mathrm{tg}\delta$) частей комплексной и диэлектрической проницаемости в диапазоне от 0,1 до 11 кВ, осуществлялось с помощью измерительного моста Haefely Trench Tettex AG Instrument при частоте внешнего электрического поля $f$=50 Гц. При измерении использовалась система плоских электродов с диаметрами измерительного и потенциального электродов 25 и 45 мм соответственно. Для обеспечения контакта между образцом и электродами на поверхность образцов наносился слой графита. Погрешность измерения $\varepsilon'$ и тангенса угла диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\delta$) не превышала 2 и 5 %, соответственно.

Поляризация образцов униполярными импульсами напряжения положительной или отрицательной полярности производилась в этой же системе электродов. Поляризующее напряжение подавалось на электрод меньшего диаметра, при этом электрод диаметром 45 мм заземлялся. Поляризация осуществлялась при напряженности поля, составляющей 30, 40, 50 и 60 % от среднего значения $E_{пр}$ неполяризованных образцов, пробитых на фронте импульсного напряжения. Форма импульса напряжения соответствовала одному полупериоду переменного напряжения с длительностью фронта и импульса 5 и 10 мс, соответственно.

Для оценки эффективности поляризации образцов при различных уровнях напряженности внешнего электрического поля производилось их зондирование акустическим методом [8]. Метод основан на измерении разности потенциалов ($V_x$, мВ), возникающей на электродах образца при прохождении через него акустического импульса давления. Образцы зондировались через 60 с после подачи импульса напряжения с интервалом 30 с в течение 15 мин и с интервалом 5 мин вплоть до установившегося значения $V_x$, регистрируемого на электродах образца. С целью исключения краевого эффекта зондирование образцов осуществлялось в системе плоских электродов диаметром 10 мм. Пробой неполяризованных и поляризованных образцов производился в трансформаторном масле в системе плоских электродов с закругленными краями. Диаметр высоковольтного электрода составлял 10, а заземленного – 35 мм. Погрешность определения пробивного напряжения ($\overline{U}_{пр}$) образцов не превышала 5 %. Среднее значение $\overline{E}_{пр}=\overline{U}_{пр}/\overline{\Delta}$ оценивалось по результатам пробоя не менее 10 образцов.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты исследования электрофизических характеристик полимерной матрицы ($C$=0) и КПМ с различной концентрацией наполнителя в слабом электрическом поле ($E$=1,33·10$^5$ В/м), а также средние значения $\overline{E}_{пр}$ неполяризованных образцов, пробитых на фронте импульсов напряжения положительной и отрицательной полярности. Значения $E_{пр}$, приведенные в табл. 1, объединены в одну группу из-за отсутствия эффекта полярности при пробое образцов, что характерно для случая однородного внешнего электрического поля.

***Таблица 1.*** *Электрофизические характеристики КПМ*

| С, об. % | 0 | 30 | 35 | 42 |
|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon'$ | 8,0 | 33,3 | 39,2 | 47,0 |
| tg$\delta$ | 0,050 | 0,035 | 0,032 | 0,030 |
| $\overline{E}_{пр}\pm\sigma_{пр}$, кВ/мм | 37,8±1,5 | 25,0±3,5 | 23,1±3,3 | 19,2±2,5 |

При увеличении концентрации наполнителя от 0 до 42 об. % диэлектрическая проницаемость КПМ возрастает примерно в 6 раз, а tg$\delta$ и $\overline{E}_{пр}$ снижаются, соответственно, в 1,7 и 2 раза. Несоответствие изменения tg$\delta$ и $\overline{E}_{пр}$ КПМ с повышением концентрации наполнителя свидетельствует о том, что измерения $\varepsilon$ и tg$\delta$ при $E$<<1 кВ/мм не несут информации об истинном характере процесса поляризации в сильном электрическом поле.

Поскольку исследуемые КПМ представляют собой двухфазную матричную систему, то в таких материалах должны наблюдаться практически все виды поляризации: электронная, дипольно-релаксационная, миграционная (обусловленная смещением свободных носителей заряда), ионная упругая и релаксационная, а также доменная. Поэтому снижение tg$\delta$ для КПМ в слабом электрическом поле может быть обусловлено следующими причинами: усилением взаимодействия между полярными группами полимерной матрицы с поляризованными частицами сегнетоэлектрической керамики и частичной "нейтрализацией" свободных носителей заряда за счет их захвата в поле "макродиполей", представляющих собой поляризованные частицы ЦТС. Обе эти причины могут приводить к увеличению энергии активации процессов поляризации.

Если предположить, что в слабом электрическом поле диэлектрические потери обусловлены, в основном, миграцией свободных носителей заряда и дипольно-релаксационной поляризацией в полимерной матрице, то увеличение энергии активации этих процессов может приводить к смещению максимума релаксационных потерь в область более низких частот ($f$<<50 Гц). Для проверки этого предположения были проведены измерения удельного объемного сопротивления ($\rho_V$) КПМ и оценены значения времени релаксации процессов поляризации и проводимости. Измерение $\rho_V$ осуществлялось через 5 мин после приложения постоянного напряжения $U$=100 В с помощью электрометра В7–30. Результаты измерений $\rho_V$ и расчета времени релаксации $\tau_p=\varepsilon_0\varepsilon/\gamma_a$, где $\gamma_a=1/\rho_V+2\pi f\varepsilon_0\varepsilon''$, для КПМ с различной концентрацией наполнителя приведены в табл. 2, из которой следует, что при $C$=42 об. % $\tau_p$ примерно в 6 раз больше $\tau_p$ поляризационных процессов в полимерной матрице. Это соответствует изменению эквивалентной частоты $f_{экв}=1/\tau_p$ от 60 до 10 Гц, что подтверждает высказанное предположение.

***Таблица 2.*** *Значения $\rho_V$, $\gamma_a$ и $\tau_p$ для КПМ*

| $C$, об. % ЦТС | 0 | 30 | 35 | 42 |
|---|---|---|---|---|
| $\rho_V$, 10$^9$ Ом·м | 0,3 | 2,6 | 3,5 | 4,2 |
| $\gamma_a$, 10$^{-9}$ См/м | 4,43 | 3,58 | 3,79 | 4,14 |
| $\tau_p$, с | 0,016 | 0,082 | 0,092 | 0,10 |

Результаты исследования предварительной поляризации КПМ с объемной концентрацией наполнителя 30...42 об. % показали, что установившееся значение разности потенциалов $V_x$ наблюдается через 5 мин после воздействия импульса напряжения миллисекундной длительности. Типичная картина изменения $V_x=f(\tau)$, регистрируемая при зондировании образцов акустическим методом, показана на рис. 1. Видно, что установившееся значение $V_x$ при $E=0,6E_{пр}$ почти в 3 раза выше, чем при $E=0,3E_{пр}$. Для КПМ с $C$=30...42 об. % устойчивое поляризованное состояние сохраняется в течение месяца независимо от величины внешнего поля.

Характер зависимостей $V_x=f(E/E_{пр})$ для КПМ через 5 мин после воздействия импульсов напряжения разной амплитуды показан на рис. 2. По мере увеличения концентрации наполнителя величина внутреннего электрического поля ($V_x$~$E_x$), обусловленного поляризацией КПМ, существенно возрастает. Так, через 5 мин после воздействия импульса напряжения, среднее значение $V_x$ для КПМ с $C$=42 об. % в 2,8 раза больше, чем для КПМ с $C$=30 об. %.

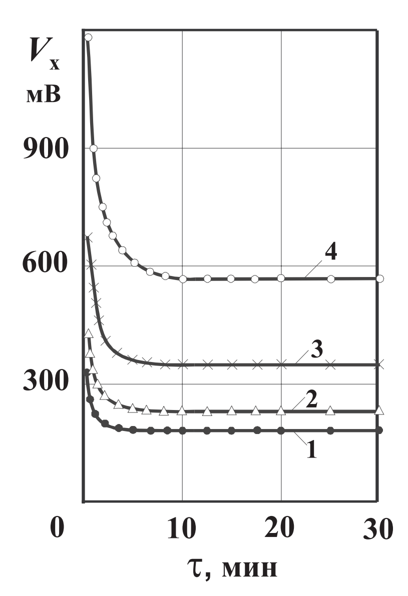



**Рис. 1.** *Зависимость $V_x=f(\tau)$ для КПМ с 30 об. % при отношении $E/E_{пр}$: 1) 0,3; 2) 0,4; 3) 0,5; 4) 0,6*

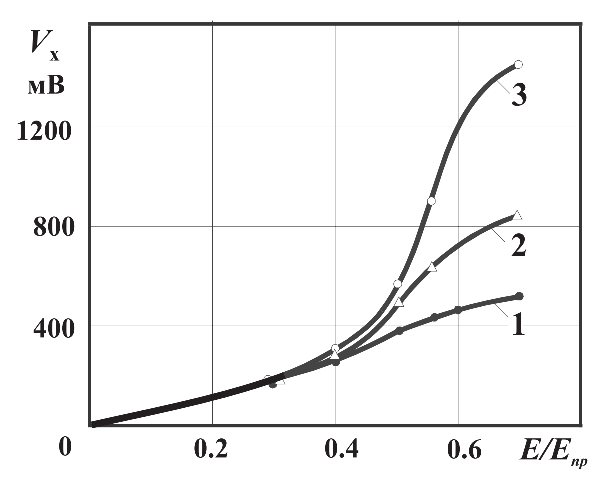



**Рис. 2.** *Зависимость $V_x=f(E/E_{пр})$ для КПМ при $\tau$=5 мин и объемной концентрации наполнителя: 1) 30; 2) 35; 3) 42 об. %*

Для КПМ с $C$=30...42 об. % оптимальная величина поляризующего поля находится в пределах 50...60 % от среднего значения их $E_{пр}$. Поэтому исследование влияния поляризации на $E_{пр}$ КПМ производилось при величине поляризующего поля, составляющей 55 % от $E_{пр}$ неполяризованных образцов (табл. 1). Для исключения влияния нестационарного состояния, связанного с релаксацией заряда вследствие достаточно высокой проводимости КПМ, пробой образцов осуществлялся через 5 мин после воздействия импульса напряжения миллисекундной длительности.

Результаты исследования показали, что $\overline{E}_{пр}$ поляризованных КПМ с объемным содержанием накопителя 30, 35 и 42 % составляет, соответственно, 34,2±1,8, 33,8±1,6 и 28,9±1,4 кВ/мм, то есть выбранный режим поляризации позволяет повысить $E_{пр}$ на 30...50 % и уменьшить разброс значений $E_{пр}$ для КПМ примерно в два раза по сравнению с неполяризованными образцами (табл. 1).

Установленные выше закономерности свидетельствуют о том, что для исследуемых КПМ характерна нелинейная зависимость поляризации, а следовательно и комплексной диэлектрической проницаемости, от напряженности внешнего электрического поля ($E_{вн}$). На условие пробоя таких КПМ должны влиять два конкурирующих процесса [9, 10]:

– увеличение диэлектрической проницаемости и напряженности внутреннего макроскопического поля ($E_{пол}$) вследствие нелинейного изменения поляризации должно приводить к уменьшению результирующей напряженности поля в диэлектрике ($E_р=E_{вн}-E_{пол}$) и повышению напряженности поля, при которой происходит пробой КПМ;
– усиление поля в локальном объеме диэлектрика на границах раздела фаз “полимер-наполнитель” из-за существенного различия их поляризуемости должно вести к нелинейному росту tg$\delta$ и проводимости в полимерных прослойках при меньшей напряженности внешнего электрического поля, что должно ограничивать $E_{пр}$ КПМ.

На рис. 3 приведены зависимости действительной $\varepsilon'$ и мнимой $\varepsilon''$ частей комплексной диэлектрической проницаемости КПМ от амплитудного значения напряженности внешнего электрического поля ($E_м=\sqrt{2}E$).

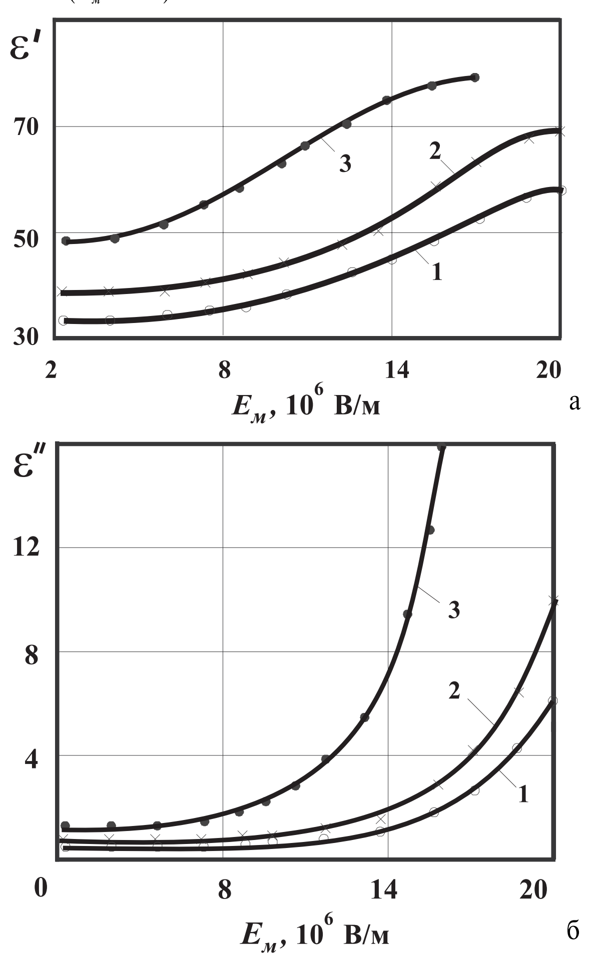



**Рис. 3.** *Зависимости: а) $\varepsilon'=f(E_м)$ и б) $\varepsilon''=f(E_м)$ для КПМ с объемной концентрацией наполнителя: 1) 30; 2) 35; 3) 42 об. %*

Зависимости $\varepsilon'=f(E_м)$ стремятся к насыщению, что коррелирует с изменением $V_x=f(E/E_{пр})$ на рис. 2, в то время как мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''$ при $E>E_м$ нелинейно возрастает.

В логарифмическом масштабе эти зависимости линеаризуются (рис. 4), причем их экстраполяция до точки пересечения дает значения критической напряженности поля ($E_к$), при которой происходит пробой КПМ.

Следует отметить, что пробой КПМ наступает при условии равенства действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, когда $\mathrm{tg}\delta=\varepsilon''/\varepsilon'=1$ [9]. Исходя из этого условия, $E_к$ композиционных материалов можно вычислить по следующей эмпирической формуле:

$$E_к=E_{0к}(\varepsilon'_{0к}/\varepsilon''_{0к})^N,$$

где $E_{0к}$, В/м – значение напряженности поля, выше которой начинается нелинейный рост мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости; $\varepsilon'_{0к}$ и $\varepsilon''_{0к}$ – значения действительной $\varepsilon'$ и мнимой $\varepsilon''$ частей комплексной диэлектрической проницаемости, соответствующие напряженности поля $E_{0к}$; $N=1/\alpha=1/(\alpha''-\alpha')$, где $\alpha''$ и $\alpha'$ – тангенсы углов наклона зависимостей $\lg\varepsilon''$, $\lg\varepsilon'=f(\lg E_м)$. Результаты расчета $E_к$ и экспериментальные значения $E_{пр}$ приведены в табл. 3.

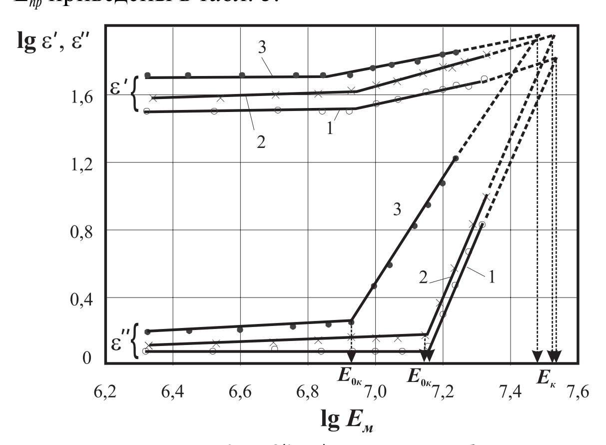



**Рис. 4.** *Зависимость $\lg\varepsilon=f(\lg E_м)$ для КПМ с объемной концентрацией наполнителя: 1) 30; 2) 35; 3) 42 об. %*

Видно, что значения $E_к$ находятся в пределах доверительных границ $E_{пр}$, причем расхождение между экспериментальными и расчетными значениями электрической прочности КПМ не превышает 5 %. С одной стороны, это подтверждает высказанные ранее предположения о роли нелинейных процессов поляризации и проводимости в пробое КПМ, с другой – открывает возможности прогнозирования их электрической прочности без осуществления пробоя.

В табл. 4 приведены результаты расчета удельной запасаемой энергии $W_{уд}=\varepsilon_0\varepsilon' E_м^2/2$ при $E_м$, составляющей 55 % от среднего значения импульсной прочности КПМ, из которой следует, что с учетом реальной зависимости $\varepsilon'=f(E_м)$ значение $W_{уд}$ за счет предварительной поляризации КПМ может достигать $10^5$ Дж/м$^3$.

**Таблица 3.** *Экспериментальные ($E_{пр}$) и расчетные ($E_к$) значения электрической прочности КПМ*

| *C*, об. % | $1/\alpha$ | $E_{0к}$, $10^7$ В/м | $\varepsilon'_{0к}/\varepsilon''_{0к}$ | $E_к$, $10^7$ В/м | $\bar{E}_{пр}\pm\sigma_E$, $10^7$ В/м |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 0,27 | 1,38 | 30,7 | 3,48 | 3,42±0,18 |
| 35 | 0,27 | 1,35 | 29,4 | 3,36 | 3,38±0,16 |
| 42 | 0,34 | 0,85 | 31,6 | 2,75 | 2,89±0,14 |

**Таблица 4.** *Значения $W_{уд}$ поляризованных КПМ*

| *C*, об. % | $E_м=0,55E_{пр}$, $10^7$ В/м | $\varepsilon'$ при $E_м=0,55E_{пр}$ | $W_{уд}$, $10^5$ Дж/м$^3$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 1,90 | 56 | 0,90 |
| 35 | 1,86 | 67 | 1,03 |
| 42 | 1,59 | 78 | 0,87 |

Отметим, что такое значение $W_{уд}$ соответствует напряженности поля $E_м<<\bar{E}_{пр}-6\sigma$, при которой вероятность пробоя КПМ практически равна нулю. Таким образом, КПМ на основе поливинилхлоридных пластикатов являются достаточно перспективными материалами для применения в качестве изоляции емкостных накопителей энергии, работающих на униполярных импульсах напряжения миллисекундной длительности.

### Заключение

1. Поляризационные процессы играют существенную роль в пробое КПМ с наполнителем из сегнетоэлектрической керамики. Предварительная поляризация КПМ униполярными импульсами напряжения позволяет повысить их электрическую прочность до 50 % и достичь значений удельной запасаемой энергии на уровне $10^5$ Дж/м$^3$ при напряженности поля, составляющей 55 % от $E_{пр}$ КПМ.
2. Существование нелинейной взаимосвязи между комплексной диэлектрической проницаемостью и напряженностью внешнего электрического поля позволяет прогнозировать $E_{пр}$ КПМ. Пробой КПМ происходит при условии равенства действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости.
3. КПМ на основе поливинилхлоридных пластикатов являются перспективными материалами для использования в емкостных накопителях энергии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанчан Г.П., Казанчан А.П., Гаспарян М.С. Влияние барьеров на распределение электрического поля в изоляции // Электричество. – 1991. – № 5. – С. 35–38.
2. Лебедев С.М., Гефле О.С., Лещенко Л.И., Липов Г.В. Оценка эффективности применения барьеров с высокой диэлектрической проницаемостью в изоляции высоковольтных гибких кабелей // Электричество. – 1991. – № 1. – С. 66–68.

3. Lebedev S.M. Application of high-permittivity barriers in HV cables // NORD-IS'99, June 14–16. – Copenhagen, Denmark, 1999. – P. 373–380.
4. Grzesiak H.M. Influence of high voltage polarization on impulse strength of chosen solid dielectrics // Proc. I Intern. Conf. Conduct. and Breakdown of Solid Dielectr. – Toulouse, July 4–8 1983, New York, 1983. – P. 323–327.
5. Selle F., Olshausen R. Mixed DC and impulse voltage test set-up and breakdown results // 4th Intern. Conf. Dielectr. Mater., Meas. and Appl. – Lancaster. – 10–13 Sept. – 1984. – London, New York, 1984. – P. 18–21.
6. Гефле О.С., Лопаткин С.А. Влияние предварительной электризации полиэтилена на его ресурс в импульсном электрическом поле // Электричество. – 1991. – № 9. – С. 76–79.
7. Gefle O.S., Lebedev S.M., Pokolkov Yu.P., Agoris D.P., Vitellas I. Influence of polarization on the breakdown strength of polymeric composite dielectrics // Proc. 12th Intern. Symp. High Volt. Eng. – 20–24 Aug. – 2001. – Bangalore, India. – P. 554–557.
8. Лебедев С.М., Гефле О.С., Кузьмин А.Н., Ушаков В.Я. Устройство для акустического зондирования электрического поля в твердых диэлектриках // Приборы и техника эксперимента. – 1988. – № 6. – С. 165–168.
9. Gefle O.S. Critical parameters of imperfect dielectrics in strong electric field // 9th Intern. Symp. High Volt. Eng. – Aug. 27 – Sep. 1. – 1995. – Paper 1069. – Graz, 1995.
10. Boggs S.A. Theory of a detect-tolerant dielectrics system // IEEE Trans. on Electric Insulation. – 1993. – V. 28. – № 3. – P. 368–370.